Beiträge

zur

Kenntnis der organischen Metallverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. b. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Georg Schliebs

aus Magdeburg.

Erlangen.

K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.

1893.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0224

Die Bildungsweise und Konstitution der organischen Metallverbindungen, welche zu Synthesen so überaus wichtig sind, ist nach vielen Seiten hin untersucht worden, ohne dass es bisher gelungen wäre, in allen Fällen eine genügende Aufklärung zu schaffen. Sind doch selbst über den Natracetessigester die Ansichten noch so verschieden, dass zwei Formeln für denselben gleich berechtigt neben einander stehen, nämlich die Geuther-Claisensche Hydroxylformel:

$$CH_3C(ONa) = CHC \cdot OOC_2H_5,$$

welche durch Nefs[1]) eingehende Versuche Bestätigung findet, und die von Frankland, Duppa, Wislicenus, Baeyer angenommene Methylenformel:

$$CH_3CO \cdot CHNa \cdot COOC_2H_5,$$

für die sich in neuester Zeit auch v. Pechmann[2]) ausspricht.

In allen diesen Diskussionen handelt es sich allein um die Frage nach den stattfindenden Reaktionen und den Konstitutionsformeln der betreffenden Reaktionsprodukte. Als völlig selbstverständlich ist dabei bisher vorausgesetzt worden, dass bei der Einwirkung von Natrium auf einen Alkohol oder ein Keton das Natrium für eine äquivalente Menge Wasserstoff eintritt, so dass aber die einfache Molekularformel erhalten bleibt.

Erst Beckmann und Paul machten in ihrer Abhandlung: Verhalten von Ketonen und Aldehyden gegen Natrium bei Gegenwart indifferenter Lösungsmittel[3]) auf

---

[1]) Ann. 258, 261. 266, 52. 270, 331.

[2]) Ann. 273, 214.

[3]) Ann. 266, 1.

die Möglichkeit aufmerksam, dass den besprochenen Natrium-Verbindungen eine Molekulargrösse zukomme, welche ein Multiplum des bisher angenommenen einfachen Molekulargewichts darstelle. Bisher war es jedoch nicht möglich, diese Frage zu entscheiden, da man nur im stande war, das Molekulargewicht unzersetzt siedender Substanzen festzustellen. Erst seitdem uns durch die neueren Molekulargewichtsbestimmungen in Lösungen ein Mittel in die Hand gegeben worden ist, auch die Molekulargrösse aller irgendwie löslichen Verbindungen zu bestimmen, konnte man daran denken, die schwebende Frage zur Entscheidung zu bringen. Es wurde deshalb von mir mit Hilfe des Beckmannschen Siedeapparates konstatiert, welchen Einfluss die Natrium- und Kalium-Verbindungen von Ketonen und im Gegensatz dazu von Alkoholen auf den Siedepunkt verschiedener Lösungsmittel ausüben, um daraus Schlüsse auf das Molekulargewicht dieser Verbindungen zu ziehen.

Zu diesen Bestimmungen wurden die betreffenden Alkaliverbindungen nicht als solche verwendet. Denn ihre Reindarstellung ist überaus schwierig, da sie ausserordentlich hygroskopisch und empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft sind, Erscheinungen, auf die Beckmann und Paul in ihrer oben erwähnten Abhandlung genugsam hingewiesen haben. Da aber gerade bei den Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siede- und Gefriermethode absolute Reinheit der Präparate erste Bedingung ist, so musste in einer anderen Weise verfahren werden.

Es wurde also der Siedeapparat mit dem Lösungsmittel beschickt, Natrium oder Kalium in Stücken-, Band- oder Drahtform — je nach der Heftigkeit der Reaktion — eingeführt und der Siedepunkt festgestellt. Bis zur Konstanz der Temperatur verfloss so viel Zeit — drei Viertel- bis eine Stunde — dass zweifellos alle Spuren von Luft und Feuchtigkeit aus dem Apparat entfernt sein mussten.

Sodann wurde die Substanz in Pastillenform oder bei Flüssigkeiten mit der Beckmannschen Pipette eingeführt, die Bildung der Verbindung abgewartet und die Änderung des Siedepunktes konstatiert. Da im Gegensatz zu den gewöhnlichen Molekulargewichtsbestimmungen hier die Substanz nicht fertig gebildet in das Lösungsmittel gebracht wurde, so trat die Konstanz der Temperatur entsprechend langsamer, meist nach drei Viertel- bis einer Stunde, manchmal nach anderthalb Stunden ein. Mehrfach ging die Reaktion so langsam, dass von Bestimmungen Abstand genommen werden musste. Manchmal aber war die Reaktion so lebhaft, dass heftiges Verdampfen des Lösungsmittels stattfand und daher Bestimmungen nicht ausführbar waren. Endlich waren von vornherein eine ganze Anzahl sonst wünschenswerter Verbindungen ausgeschlossen, die in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich oder schwerlöslich sind.

Wegen zu langsamer Reaktion waren ausgeschlossen:

Natrium und Menthol } in verschiedenen
Kalium und Menthol } Lösungsmitteln.

Wegen zu heftiger Reaktion waren ausgeschlossen:

Natrium in Acetophenon.

Wegen ihrer Unlöslichkeit waren ausgeschlossen die Verbindungen von:

Benzophenon, Phenyl-α-Naphtylketon, Benzil, Benzaldehyd, Desoxybenzoïn- und Acetophenonkalium.

Experimenteller Teil.

I. Kampfer und Kalium in siedendem Äther.

Es kam rechtsdrehender Laurineenkampfer zur Verwendung. Derselbe wurde aus dem käuflichen Produkt sublimiert. Der Äther wurde über Natrium destilliert und über Kalium-Draht in dunklen Flaschen aufbewahrt.

In den mit Äther beschickten inneren Siedemantel wurde feiner Kalium-Draht hineingepresst, Konstanz der Temperatur abgewartet und die Substanz in Pastillenform eingeführt. Es trat zunächst infolge der momentanen Abkühlung ein Sinken der Temperatur ein, dann ein erhebliches Ansteigen, oft um ein bis zwei Grade, schliesslich ein langsames Abfallen zur Schlusstemperatur. Die sich ergebenden Werte stimmen nicht genau überein. Der Grund kann nur darin liegen, dass einerseits die Bildung der Verbindung im Lösungsmittel und andererseits die ziemlich lange Zeitdauer der einzelnen Versuchsreihen von Einfluss ist.

Es wurden in zwei Versuchsreihen folgende Werte gefunden[1]):

---

[1]) Anm. G bezeichnet das Gewicht des Lösungsmittels in Grammen, g dasjenige der angewendeten Substanzmenge, % die Konzentration, δ die Erhöhung der Temperatur in Graden, M das gefundene Molekulargewicht. (Die für die einfache Molekularformel des Kampfer-Kaliums berechnete Molekulargrösse ist: $C_{10}H_{15}OK = 190$.)

G	g	%	δ	M
15,8	1,015	6,422	0,259	521,2
15,8	2,016	13,04	0,548	500,0
15,8	2,834	17,93	0,781	482,1
15,8	3,874	24,52	1,088	473,2
15,8	4,932	31,21	1,447	452,9
15,8	5,895	37,31	1,787	438,5
14,0	2,047	14,62	0,574	534,6
14,0	3,050	21,79	0,861	530,9
14,0	4,170	29,79	1,242	503,6
14,0	5,120	36,58	1,696	452,9
14,0	6,183	44,17	2,196	422,0.

Nach den bisherigen Versuchen[1]) über die Einwirkung von Natrium auf Kampfer war anzunehmen, dass zu gleichen Teilen Kampfernatrium und Borneolnatrium entstände, also ein Molekulargewicht von 174—176 gefunden wurde.

Obige Versuchsreihen ergeben jedoch beträchtlich höhere Werte, welche keinem genauen Multiplum des bisher angenommenen Molekulargewichts entsprechen, aber auf die Zusammenlagerung von vielleicht drei Molekülen schliessen lassen.

Zum Vergleich wurden dieselben Bestimmungen mit Menthon ausgeführt. Auch die hier gefundenen Zahlen deuten auf den Zusammenschluss von drei bis vier Molekülen hin.

II. Menthon und Kalium in siedendem Äther.[2])

Es wurden in zwei Versuchsreihen folgende Werte gefunden:

Menthon-Natrium = $C_{10}H_{17}OK$ = 192.

---

[1]) Baubigny, Bullet. de la Société chim. etc.

[2]) Anm. Das Menthon wurde dargestellt nach Beckmann Ann. 250, 325 und durch trockene Luft von jeglicher Feuchtigkeit befreit.

G	g	%	δ	M
14,4	0,928	6,422	0,223	606,7
14,4	1,862	12,94	0,403	673,0
14,4	2,863	19,91	0,597	699,3
14,4	3,545	24,60	0,740	674,5
14,4	4,486	31,19	0,970	662,8
14,4	5,296	36,81	1,165	662,8
15,9	1,792	11,25	0,337	700,2
15,9	2,791	17,54	0,544	677,6
15,9	3,765	23,66	0,742	670,1
15,9	5,051	31,77	1,018	656,1.

Es muss noch bemerkt werden, dass die Einwirkung sowohl bei Kampfer als auch bei Menthon ruhig vor sich ging. Die Konstanz der Temperatur erforderte beim ersten Versuch stets längere Zeit, vom zweiten bis letzten durchschnittlich vierzig Minuten. Eine Erscheinung, die sich mit wenigen Ausnahmen bei anderen Substanzen wiederholte. Das Kalium war blank, die Lösungen hellgelb. Überhaupt war der Grundton fast aller hier beobachteten Färbungen gelb, manchmal heller, manchmal dunkler.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass das Lösungsmittel einen bestimmenden Einfluss auf die gefundenen Werte ausübe, so wurden die Versuche in Benzollösung wiederholt und lieferten gleichfalls höhere Molekulargewichte. Ein geringer spezifischer Einfluss der Lösungsmittel liess sich nur darin erkennen, dass bei Kampfer und namentlich bei Menthon etwas höhere Werte gefunden wurden.

III. Kampfer und Kalium in siedendem Benzol.[1])

Es wurden in zwei Versuchsreihen folgende Werte gefunden (Kampferkalium = $C_{10}H_{15}OK = 190$):

---

[1]) Anm. Es wurde als Thiophen-freies Produkt geliefertes Benzol über Kalium destilliert und darüber aufbewahrt.

G	g	%	δ	M
20,45	2,1210	10,38	0,454	609,5
15,70	0,5208	3,319	0,141	628,1
15,70	0,9564	6,095	0,267	609,2
15,70	1,2240	7,798	0,324	642,5
15,70	1,5351	9,772	0,406	650,7
15,70	1,8903	12,05	0,494	669,9
15,70	2,4273	15,45	0,616	642,7
15,70	3,2773	20,84	0,838	665,3.

(Menthonkalium = $C_{10}H_{17}OK$ = 192.)

IV. Menthon und Kalium in siedendem Benzol.

G	g	%	δ	M
15,55	0,303	1,950	0,05	1040
15,55	0,575	3,698	0,095	1040
15,55	0,9716	6,252	0,155	1076
15,55	1,355	10,96	0,206	1130
15,55	1,819	11,69	0,266	1172
15,55	2,217	14,26	0,310	1225
15,55	2,5515	16,41	0,348	1256.

Die Zeitdauer und der Verlauf der Reaktionen sowie die Färbungen der Lösungen waren nicht wesentlich verschieden von den Versuchen in Äther.

Es schien jetzt noch von Interesse, die Einwirkung von Natrium und Kampfer bezw. Natrium und Menthon in einem der beiden Lösungsmittel zu studieren, um einen Vergleich zwischen den Kalium- und Natrium-Verbindungen ziehen zu können. Die Änderung des Metalls scheint jedoch ohne Einfluss auf die Höhe des Molekulargewichtes zu sein, wie nachstehende Versuche zeigen. (Menthonnatrium = $C_{10}H_{17}ONa$ = 176.)

V. Menthon und Natrium in siedendem Benzol.

G	g	%	δ	M
16,5	0,622	3,767	0,092	1090
16,5	1,422	8,610	0,205	1122
16,5	2,2305	13,52	0,316	1142
16,5	2,962	17,95	0,416	1152.

VI. Kampfer und Natrium in siedendem Benzol.

(Kampfernatrium = $C_{10}H_{15}ONa = 174$.)

G	g	%	δ	M
16,55	1,938	11,67	0,425	736,2
16,55	2,796	16,90	0,586	769,6
16,55	3,4162	20,65	0,728	757,0
16,55	5,2417	25,64	0,911	751,3
16,55	4,8637	29,38	1,052	745,9
15,90	0,988	6,209	0,218	761,0
15,9	2,1637	13,61	0,490	741,6
15,9	3,343	21,04	0,743	755,3
15,9	4,663	29,31	1,032	760,0.

Die Färbungen der Lösungen waren wie bei den Kalium-Verbindungen hellgelb. Die Konstanz der Temperatur trat etwas langsamer, etwa nach einer Stunde ein.

Nach den bisherigen Erfahrungen liess sich erwarten, dass die von Beckmann und Paul[1]) dargestellten Natrium-Verbindungen gleichfalls ein höheres Molekulargewicht als das bis jetzt angenommene hätten. Leider waren von vornherein die Verbindungen von Benzophenon, Phenyl-α-Naphtylketon, Benzil und Benzaldehyd wegen ihrer Unlöslichkeit ausgeschlossen, so dass ich auf Desoxybenzoïn und Acetophenon beschränkt war.

---

[1]) Ann. 266, 1.

Ersteres lieferte folgende Werte:

VII. Desoxybenzoïn und Natrium in siedendem Benzol.
(Desoxybenzoïnnatrium = $C_6H_5CHNaCOC_6H_5$ = 218.)

G	g	%	δ	M
16,0	0,528	3,296	0,114	772,7
16,0	1,050	6,561	0,198	884,9
16,0	1,493	9,333	0,309	806,5
16,0	1,843	11,51	0,360	854,4
16,0	2,335	14,59	0,434	897,4
15,7	0,415	2,642	0,083	850,2
15,7	1,471	9,376	0,312	801,7
15,7	2,494	15,89	0,491	863,0
15,7	3,289	20,94	0,700	799,8.

Es ist also auch hier bewiesen, dass die bisher angenommene einfache Molekularformel für Desoxybenzoïnnatrium, wie sie auch Victor Meyer[1]) voraussetzt, für Lösungen nicht zutrifft.

Gegenüber früheren Bemerkungen über Desoxybenzoïnnatrium und seine Löslichkeit muss hier gesagt werden, dass in Benzollösung bei etwas über 20% Desoxybenzoïnnatrium-Gehalt die feste Verbindung auch in der Siedehitze und zwar in feinen Krystallnadeln ausfällt, wie bei beiden obigen Versuchsreihen beobachtet wurde. Die Lösung war orangerot, das Natrium ganz blank.

Die Versuche mit Acetophenon und Natrium in Benzol lieferten keine befriedigenden Resultate. In mehr als sechszehn Versuchen schwankten die gefundenen Werte um drei- bis vierhundert Einheiten, lagen jedoch sämtlich über 1000. Es mag hierbei in Betracht kommen, dass das im Handel befindliche reinste Acetophenon kein einwurfsfreies Präparat darstellt. Das hier verwendete Produkt war durch Herrn Dr. Bannow von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin, aus 8 kg Acetophenon durch achtmaliges Auskrystallisieren und

[1]) B. B. 21, 1296 und 1297.

Schmelzen dargestellt und wurde nochmals durch fraktionierte Destillation und Durchleiten von trockener Luft von jeglicher Feuchtigkeit befreit. Die Lösung war stets wunderbar goldgelb und klar, das Natrium auffallend blank. Bei einer Konzentration von etwa 30 % trat Abscheidung weissen Pulvers ein.

Es wurde zum Vergleich versucht, Desoxybenzoïn und Kalium in Benzol zu sieden. Beim Einführen der Substanz trat Rotfärbung der Lösung ein, die Temperatur stieg ein wenig an und fiel dann langsam auf T_1[1]) zurück, während die Lösung dunkler und schliesslich undurchsichtig wurde. Beim Hinzugeben neuer Substanz wurde die Lösung sofort wieder hellrot und klar, um dann wieder, wie beim ersten Versuch, undurchsichtig zu werden. Die Erscheinung wurde noch mehrmals beobachtet.

Acetophenon und Kalium in siedendem Benzol zeigten dasselbe Verhalten; es trat ausserdem sofort eine Abscheidung gelben Pulvers ein. Diese Erscheinung, dass Desoxybenzoïnnatrium und Acetophenonnatrium leicht löslich in Benzol sind, während die entsprechenden Kalium-Verbindungen sofort ausfallen, dürfte einigermassen überraschend und bemerkenswert sein.

Nachdem durch die bisherigen Versuche festgestellt worden war, dass den Ketonnatrium- und Kalium-Verbindungen eine Molekulargrösse zukommt, welche ein Multiplum der früher angenommenen darstellt, und bewiesen war, dass das Lösungsmittel nicht von wesentlichem Einfluss ist, schien es noch angezeigt, nachzuweisen, dass die Verbindungen nicht etwa im kolloidalen

[1]) d. h. die Temperatur des siedenden Lösungsmittels.

Zustand in den Lösungsmitteln existieren, sondern, dass eine thatsächliche Lösung stattfindet. Eine Kontrole schien um so notwendiger, als Lösungen von Kampfernatrium, Menthonnatrium etc. an der Luft gelatinieren und trotz Abscheidung fester Substanz ein klares Aussehen darbieten. Versuche, die Lösungen durch porösen Thon zu filtrieren und den Natrium-Gehalt in dem filtrierten und nicht filtrierten Teil zu bestimmen, scheiterten an der grossen Veränderlichkeit der Verbindungen.

Um also sicher zu sein, dass eine Täuschung nicht vorliegt, wurden nachfolgende Bestimmungen von Natrium in einzelnen Ketonen und Alkoholen ausgeführt. — In Alkoholen deswegen, weil später entsprechende Versuche mit Kalium- und Natriumalkoholaten angestellt wurden. — Falls unter diesen gänzlich veränderten Bedingungen nachgewiesen werden konnte, dass Natrium wirklich in Lösung geht, war es nicht anzunehmen, dass bei den früher angewendeten indifferenten Lösungsmitteln das Gegenteil der Fall gewesen sein sollte.

Die Versuche wurden durch die hohen Siedetemperaturen — über 200° — nicht unwesentlich erschwert. Es war ein ganz langsames Anheizen nötig, um ein Zerspringen der Glasmäntel zu verhüten. Diese Schwierigkeit führte dazu, die Glasmäntel durch solche aus Metall zu ersetzen und, als sich diese nicht bewährten, Porzellanmäntel einzuführen. Mit letzteren waren selbst die hier erforderlichen hohen Temperaturen ohne jede Gefahr für den Apparat stundenlang beizubehalten. Ebenso erwies sich eine Änderung der Brenner als sehr praktisch. Dieselben wurden nämlich auf weit zur Seite stehenden Füssen befestigt und die Luftzufuhrstelle so weit von der Spitze entfernt gelegt, dass ein Durchschlagen der Flammen infolge rückstrahlender Wärme nicht mehr erfolgen konnte.

Die Einwirkung des Natriums auf das Lösungs-

mittel ging immer ziemlich lebhaft vor sich; Konstanz der Temperatur trat nach etwa drei Viertelstunden ein.

Die angestellten Versuche erlauben natürlich keinen Rückschluss auf das Molekulargewicht der Natriumverbindung zu ziehen, sondern nur darauf, eine wie grosse Menge Natrium in die Verbindung eintritt. Die vom Natrium entzogene Menge des Lösungsmittels kommt nur als Anreicherung der Konzentration in Betracht und verursacht bei diesen Versuchen nur einen ganz geringen Fehler. Die Versuche erfüllten den Zweck, zu welchem sie angestellt waren, indem sie die thatsächliche Lösung der Natrium-Verbindungen bewiesen, boten aber noch ein besonderes Interesse durch die Thatsache, dass nicht, wie die früheren Formeln der Natrium-Verbindungen anzudeuten schienen, eine Zerteilung des Metalls in Einzelatome stattfindet, sondern, dass in das Molekül zwei Atome Natrium eingehen.

VIII. Einwirkung von Natrium auf siedendes Menthon.[1])

(Molekulargewicht des Natriums = 23.)

G	g	%	δ	M
14,9	0,4013	2,693	3,850	43,15
15,2	0,137	0,9014	1,339	42,36
15,2	0,3295	2,168	3,093	43,65
15,2	0,4172	2,745	4,003	43,65
16,0	0,2113	1,320	1,84	44,25
16,0	0,3686	2,303	3,20	44,35.

IX. Einwirkung von Natrium auf siedenden Kampfer.[2])

G	g	%	δ	M
13,4	0,2205	1,644	2,43	42,16
13,4	0,3165	2,36	3,43	41,94
15,1	0,069	0,4571	0,646	43,05
15,1	0,1372	0,9078	1,31	43,21
15,1	0,2172	1,439	1,91	45,81.

[1]) Konstante 61,8 vergl. Anhang.

[2]) Konstante 60,9 vergl. Anhang.

Anm. Im äusseren Mantel befand sich Menthon. Die Versuche wurden durch das Destillieren des Kampfers erschwert. Es war daher öfteres Hinunterschmelzen nötig. Eine Konstanz der Temperatur trat meist erst nach fünf Viertelstunden ein.

Der Versuch, Natrium in Borneol zu sieden, misslang, da letzteres in noch viel höherem Masse als Kampfer sublimiert und die Kühler verstopft.

Ebenso war es nicht möglich, in Acetophenon zu sieden, da Natrium unter heftiger Feuererscheinung einwirkt, derart, dass erhebliche Mengen Substanz zum Kühler hinausdampfen, schwarze Körper sich abscheiden und ausserdem das Thermometer in Gefahr gerät. Es wurde daher versucht, in Acetophenon zu gefrieren. Natrium wirkt jedoch in der Kälte kaum ein, da es sich sofort mit einer Schicht überzieht, die weitere Einwirkung unmöglich macht. Es gelang zwar, Bestimmungen auszuführen, indem man Acetophenon erst erhitzte und dann gefror, doch waren die Resultate mangelhaft. Vergl. oben.

Wie bereits oben erwähnt, schlossen sich hieran entsprechende Versuche mit Alkoholen. Während nun bei der Einwirkung von Natrium und Kalium auf Äthylalkohol in Übereinstimmung mit den bisherigen Anschauungen die Bildung von Molekülen mit einem Atom Natrium beobachtet wurde, zeigte sich, dass Menthol, ein Körper alkoholischer Natur, Moleküle mit zwei Atomen Natrium bildet.

Die Versuche werden noch mit anderen Alkoholen fortgesetzt, um die Verschiedenheit aufzuklären.

X. Einwirkung von Natrium auf siedenden Äthylalkohol.

Anm. Absoluter Alkohol wurde mit Calcium- und Bariumoxyd bis zur deutlichen Gelbfärbung am Rückflusskühler gekocht und abdestilliert.

Die Einwirkung war natürlich ausserordentlich lebhaft, sodass für gute Kühlung gesorgt werden musste. Ausserdem war es ratsam, das Thermometer während der Reaktion aus der Flüssigkeit herauszuziehen. Die Temperatur wurde innerhalb zehn bis fünfzehn Minuten konstant.

Zwei Versuchsreihen ergaben folgende Werte:

G	g	%	δ	M
10,85	0,1127	1,038	0,631	18,92
10,85	0,2347	2,163	1,501	16,57
10,93	0,0509	0,4656	0,280	19,12
10,93	0,1017	0,9311	0,579	18,48
10,93	0,1566	1,432	0,927	17,77.

XI. Einwirkung von Kalium auf sied. Äthylalkohol.

(Molekulargewicht des Kaliums = 39.)

G	g	%	δ	M
10,95	0,0621	0,5675	0,182	35,83
10,95	0,1637	1,496	0,520	33,06
10,95	0,2791	2,547	0,950	30,85
10,74	0,0427	0,3972	0,135	33,86
10,74	0,0850	0,7907	0,280	32,49
10,74	0,1232	1,146	0,416	31,71.

XII. Einwirkung von Natrium auf sied. Menthol.[1])

G	g	%	δ	M
14,2	0,1985	1,402	2,206	38,98
14,2	0,2835	2,00	3,098	39,71
15,4	0,0948	0,617	0,860	44,04

[1]) Konstante 61,5. Vergl. Anhang.

G	g	%	δ	M
15,4	0,1418	0,923	1,392	47,80
15,4	0,1752	1,135	1,530	53,70
12,9	0,088	0,682	0,998	49,43
15,5	0,144	0,929	1,432	46,88
15,5	0,209	1,348	1,830	53,21
15,0	0,1565	1,04	1,462	51,52
15,0	0,2325	1,528	2,292	48,8.

Nachdem konstatiert war, dass den Ketonkalium- und Natrium-Verbindungen ein weit höheres Molekulargewicht zukommt, als bisher angenommen war, konnte man einigermassen gespannt darauf sein, wie sich die entsprechenden Alkoholverbindungen verhalten würden. Ein grosser Übelstand war, dass fast gar keine in Äther und Benzol lösliche Alkoholate existieren. Es konnte daher nur Kalium und Natriummentholat in Frage kommen. Der Versuch musste jedoch aufgegeben werden, da die Reaktion, offenbar infolge der Wasserstoffentwickelung, viel zu langsam verlief. Weder Äther noch Benzol als Lösungsmittel hatten Erfolg. Schliesslich wurde noch Naphtalin als so ziemlich höchst siedendes Lösungsmittel versucht. Es zeigte sich jedoch, dass Natrium auf Naphtalin selbst einwirkt unter reichlicher Abscheidung schwarzen Pulvers. Die Vermutung, dass etwaige Verunreinigungen durch vorheriges Sieden des Naphtalins mit Natrium und Abdestillieren sich beseitigen liessen, bestätigte sich nicht. Frisches Natrium wirkte stets wieder, wenn auch schwächer ein. Eine Konstanz der Temperatur war auch durchaus nicht zu erreichen. Mentholnatrium darzustellen durch Einwirkung von Natrium auf Menthol ohne Lösungsmittel, war nicht möglich, da bei höherer Konzentration die Verbindung selbst bei 190° auskrystallisierte und die Einwirkung fast ganz aufhörte. Da andere Alkoholate nicht zur Verfügung

standen, wurden Natrium- und Kalium-Verbindungen einiger Ester untersucht.[1]) Acetessigester und Malonsäureester schienen am nächsten zu liegen und das meiste Interesse zu bieten.

XIII. Einwirkung von Natracetessigester auf siedenden Äthylalkohol.

Anm. Der Alkohol wurde wie oben gereinigt. Zur Darstellung des reinen, d. h. absolut trockenen und von kohlensaurem Natron freien Natracetessigesters waren die bekannten Darstellungsweisen keineswegs ausreichend. Es musste bei der Darstellung weit mehr auf Feuchtigkeit und Luftabschluss gesehen werden. Es wurde deshalb die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Acetessigester im scharf getrockneten Wasserstoffstrom vorgenommen und die ausgeschiedene feste Verbindung in dem von Beckmann und Paul[2]) benutzten Apparat gewaschen und getrocknet. Trotzdem waren geringe Spuren von kohlensaurem Natron nicht zu vermeiden, wie die stets schwach getrübte Lösung in Alkohol bewies. Konstanz der Temperatur trat innerhalb zwanzig Minuten ein. [Natracetessigester = 152.]

Zwei Versuchsreihen ergaben folgende Werte:

G	g	%	δ	M
15,0	2,853	1,905	0,157	139,0
15,0	0,522	3,483	0,258	155,1
15,0	0,7424	4,949	0,356	159,7
16,0	0,174	1,086	0,091	137,4
16,0	0,4845	3,027	0,232	150,0.

[1]) in denen von einigen Seiten Hydroxylgruppen angenommen werden.

[2]) Ann. 266, 4.

XIV. Einwirkung von Natriummalonsäureester auf siedenden Äthylalkohol.

Anm. Natriummalonsäureester wurde nicht mit Natriumäthylat dargestellt, um jede Verunreinigung oder Anlagerung von Alkohol zu vermeiden, sondern es wurde in der unten bei der Wasserstoffbestimmung angegebenen Weise verfahren unter Anwendung eines Überschusses von Malonsäureester. Waschen und Trocknen wurde in dem oben erwähnten Apparat vorgenommen. Konstanz der Temperatur trat wie bei Natracetessigester nach etwa zwanzig Minuten ein. [Molekulargewicht des Natriummalonsäureesters = 182.]

Drei Versuchsreihen ergaben folgende Werte:

G	g	%	δ	M
12,8	0,1988	1,552	0,096	186,1
12,8	0,4872	3,802	0,233	187,8
13,0	0,1756	1,352	0,094	165,3
13,0	0,3538	2,729	0,159	196,8
18,3	0,3725	2,035	0,133	176,0
18,3	0,7895	4,314	0,271	183,1
18,3	0,9405	5,139	0,301	196,3.

Es ergiebt sich hieraus, dass dem Natracetessigester und Natriummalonsäureester — wenigstens in alkoholischer Lösung — das bisher angenommene einfache Molekulargewicht zukommt. Ob sich hieraus auch ein Rückschluss auf die Natriumalkoholate im allgemeinen im Gegensatz zu den Ketonnatrium-Verbindungen machen lässt, kann noch nicht entschieden werden.

Nachdem dieser grundsätzliche Unterschied zwischen den Metallverbindungen der Ketone und denjenigen des Acetessigesters und Malonsäureesters festgestellt war, schien es angebracht, einen bisher wenig beachteten Umstand näher zu untersuchen, nämlich die Wasserstoff-

entwicklung, welche bei der Einwirkung von Natrium auf Acetessigester und Malonsäureester auftritt, bei der Einwirkung der früher genannten Ketone jedoch nicht zur Erscheinung kommt. Diesen Verhältnissen ist, wie gesagt, nur eine oberflächliche Beachtung geschenkt worden. Es scheint nur Nef[1]) darüber einige Bemerkungen gemacht zu haben. Er sagt, dass bei der Bildung von Natracetessigester so gut wie gar keine Zersetzung oder Reduktion des Acetessigesters eintritt, was gegen die Ketonnatur spräche; dass eine solche Reduktion bei Gegenwart eines Ketons stattfindet, beweist er durch einen Versuch, in welchem er Diäthylacetessigester, Acetessigester und Natrium in ätherischer Lösung zur Einwirkung bringt. Es zeigte sich, dass der nascente Wasserstoff den Diäthylester so gut wie ganz reduziert hatte unter Bildung von:

$CH_3—CHOH—C(C_2H_5)_2CO_2C_2H_5$. Er schliesst: es trat augenscheinlich viel weniger Wasserstoff auf. Auch die von mir quantitativ angestellten Versuche ergaben, dass bei Einwirkung von Natrium auf Acetessigester und auf Malonsäureester eine dem Natrium entsprechende Menge Wasserstoff frei wird, während bei Einwirkung von Natrium auf Aceton der allergrösste Teil des Wasserstoffs zur Reduktion verbraucht wird. Die Beobachtung von Freer[2]), dass bei der letztgenannten Einwirkung die für ein Natrium berechnete Menge Wasserstoff frei wird, findet daher durch meine Versuche keine Bestätigung.

XV. Analyse des bei Einwirkung von Natrium auf Acetessigester entstandenen Wasserstoffs. Beschreibung des Verfahrens.

Der verwendete Äther wurde über Natrium destilliert und darüber in dunklen Flaschen aufbewahrt. Zur

[1]) Ann. 266, 95.
[2]) Am. Chem. Journ. 13, 308—322.

Ausführung des Versuches wurde die zehnfache Menge des anzuwendenden Acetessigesters an Äther in ein kleines Erlenmeyersches Kölbchen gethan, feiner Natriumdraht hineingepresst und das Gefäss mit einem doppelt durchbohrten und später paraffinierten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Durchbohrung führte bis fast auf die Flüssigkeitsschicht ein verschliessbarer Fülltrichter, durch die andere ein Ableitungsrohr für die sich entwickelnden Gase. Es kam nun darauf an, die Ätherdämpfe von dem Wasserstoff zu trennen. Zu dem Zweck wurden nach Art der Hempelschen 100 ccm-Büretten zwei hohe Glasgefässe genommen, durch starke Gummischläuche verbunden und zur Hälfte mit conzentrierter Schwefelsäure gefüllt.

War im Kölbchen eine Einwirkung des Natriums auf den Äther nicht mehr zu bemerken, so wurde der Äther kurze Zeit zum Sieden erhitzt, um die Luft zu vertreiben, sodann durch den Trichter langsam Substanz eingeführt und zum Schluss mehrfach mit Äther nachgewaschen. Durch dieses langsame Zugeben der Substanz, sowie durch Abkühlen und Erhitzen liess sich der Gasstrom vollkommen regulieren. Die sich entwickelnden Gase wurden von oben in die Bürette geleitet. Durch gelindes Schütteln wurde der Ätherdampf mit Leichtigkeit absorbiert. War eine Gasentwicklung dem Auge nicht mehr sichtbar, so wurde durch warmes Wasser der Äther im Kölbchen noch kurze Zeit zum Sieden erhitzt, um jede Spur von Wasserstoff zu entfernen.

Liess die an der Bürette angebrachte Marke trotz Schüttelns und mehrstündigen Stehens eine Änderung des Volumens nicht mehr erkennen, so wurde die Gasmenge in bekannter Weise gemessen und der Wasserstoffgehalt mit der Explosionspipette [1]) bestimmt.

[1]) Siehe Winkler, Gasanalyse.

Analysen.

I. 1,40 g Acetessigester lieferten:

179,4 ccm Gasgemisch bei 23° u. 747 mm Druck = 157,4 ccm Gasgemisch bei 0° u. 760 mm Druck.

Inhalt der Explosionspipette bis zur Marke:
106,2 ccm bei 0° u. 760 mm.

a) 13,69 ccm Gemisch bei 0° u. 760 mm Druck enthielten 9,7 ccm H,

b) 13,77 ccm Gemisch bei 0° u. 760 mm Druck enthielten 10,2 ccm H.

Demnach lieferten:

nach a) 1,4 g Acetessigester 111,6 ccm H,
nach b) 1,4 g Acetessigester 116,6 ccm H,
Mittel 113,1 ccm H,

oder:

gefunden: 0,01014 g H,
berechnet: 0,01070 g H.

II. 3,00 g Acetessigester lieferten:

333,2 ccm Gasgemisch bei 23° u. 749 mm Druck = 293,2 ccm Gasgemisch bei 0° u. 760 mm Druck.

a) 16,65 ccm Gemisch enthielten 14,6 ccm H. 0°, 760.

b) 12,06 ccm Gemisch enthielten 10,9 ccm H. 0°, 760.

Demnach lieferten:

nach a) 3,00 g Acetessigester 256,9 ccm H. 0°, 760 mm,
nach b) 3,00 g Acetessigester 264,9 ccm H. 0°, 760 mm,
Mittel 260,9 ccm H. 0°, 760 mm.

oder:

gefunden: 0,0233 g H,
berechnet: 0,0230 g H.

XVI. Analyse des bei Einwirkung von Natrium auf Malonsäureäthylester entstandenen Wasserstoffs.

Ausführung des Verfahrens wie bei Acetessigester.

3,0 g Malonsäureester lieferten:

291,4 ccm Gasgemisch bei 23° u. 747 mm Druck = 255,1 ccm Gasgemisch bei 0° u. 760 mm Druck.

a) 16,8 ccm Gemisch lieferten 13,9 ccm H,
b) 16,8 ccm Gemisch lieferten 13,9 ccm H. 0°, 760 mm.

Demnach lieferten 3,09 Malonsäureester:

211,5 ccm H bei 0° u. 760 mm Druck,

oder:

gefunden: 0,01893 g H,
berechnet: 0,01880 g H.

XVII. Analyse des bei Einwirkung von Natrium auf Aceton entstandenen Wasserstoffs.

Ausführung des Verfahrens wie oben.

I. 5,2 g Aceton lieferten:

78,3 ccm Gasgemisch bei 26° u. 755 mm Druck = 68,37 ccm Gasgemisch bei 0° u. 760 mm Druck.

a) 13,1 ccm Gemisch lieferten 7,2 ccm H bei 0° u. 760 mm,
b) 13,1 ccm Gemisch lieferten 7,2 ccm H bei 0° u. 760 mm.

Demnach lieferten 5,2 g Aceton:

37,58 ccm H bei 0° u. 760 mm Druck,

oder:

gefunden . . . . = 0,003363,
berechnet für 1. H = 0,089.

II. 5,06 g Aceton lieferten:

68,5 ccm Gasgemisch bei 25° u. 740 mm Druck = 58,86 ccm Gasgemisch bei 0° u. 760 mm Druck.

a) 14,35 ccm Gemisch lieferten 11,0 ccm H. 0°, 760 mm,
b) 16,92 ccm Gemisch lieferten 12,4 ccm H. 0°, 760 mm.

5,06 g Aceton lieferten also:

nach a) 45,92 ccm H bei 0° u. 760 mm,
nach b) 43,1 ccm H bei 0° u. 760 mm.

Mittel: 44,51 ccm H,

oder:

gefunden . . . . = 0,003981 g H,
berechnet für 1. H = 0,087300 g H.

Ob bei Verbindungen, welche Natrium ohne Freiwerden von Wasserstoff aufnehmen, allgemein eine höher-

molekulare Natriumverbindung gebildet wird als bei solchen Substanzen, in die Natrium unter Freiwerden der äquivalenten Menge Wasserstoff eintritt, werden erst ausgedehntere Versuchsreihen entscheiden lassen.

Die Ergebnisse vorliegender Arbeit sind folgende:

1) Den Kalium- und Natrium-Verbindungen von Menthon, Kampfer, Desoxybenzoïn kommt in ätherischer und Benzollösung ein erheblich, mindestens dreimal höheres Molekulargewicht als das bisher angenommene zu.

2) Die Änderung des Lösungsmittels sowie des Metalls ist nicht von wesentlichem Einfluss.

3) Dass eine thatsächliche Lösung der besprochenen Verbindungen stattgefunden hat, beweisen die Bestimmungen von Natrium in Menthon, Kampfer, Menthol, Äthylalkohol. Erstere drei Lösungsmittel lieferten das zweifache, letzteres das einfache Molekulargewicht des Natriums.

4) Dem Natracetessigester und dem Natriummalonsäureester kommen in alkoholischer Lösung die bisher angenommenen einfachen Molekulargrössen zu.

5) Bei der Einwirkung von Natrium auf Acetessigester und auf Malonsäureester wird eine dem Natrium entsprechende Menge Wasserstoff frei.

6) Bei der Einwirkung von Natrium auf Aceton dagegen wird der grösste Teil des Wasserstoffs zur Reduktion verbraucht.

Anhang.

Die Konstanten für Menthon, Kampfer und Menthol, welche, nach der Trautonschen Formel berechnet, die Werte von 70, 96, 69,6, 72,3 ergeben, wurden durch Sieden von Lophin und Sulfobenzid in den betreffenden Lösungsmitteln einer Kontrole unterworfen, welche ergab, dass die Konstanten um etwa zehn Einheiten kleiner sind.

Die Versuche seien hier gleich für alle drei Lösungsmittel angeführt.

Zuvor wurde noch das Molekulargewicht des Sulfobenzids in Äthylalkohol bestimmt.

Sulfobenzid in siedendem Äthylalkohol.
$(C_6H_5)_2SO_2 = 218$. Konst. 11,5.

G	g	%	δ	M
15,0	0,452	3,01	0,153	219,9
15,0	0,7605	5,17	0,250	222,0
15,0	1,054	2,01	0,341	221,5
15,0	1,551	10,33	0,451	229,5.

Lophin in siedendem Menthol.

G	g	%	δ	Konstante.
14,75	0,245	1,633	0,350	63,43
14,75	0,424	2,796	0,593	62,81
14,75	0,658	4,270	0,914	63,36
14,75	0,850	5,449	1,185	64,39
14,9	0,212	1,403	0,318	68,66
14,9	0,4326	2,822	0,619	64,90
14,9	0,566	3,659	0,768	62,13
14,9	1,002	6,301	1,323	62,16.